

文章编号: 1673-3851 (2011) 02-0178-04

# 酸碱条件对聚苯硫醚纤维力学性能的影响

贺湘兵<sup>a</sup>, 于 斌<sup>a</sup>, 韩 建<sup>a,b</sup>, 张 琦<sup>a</sup>, 徐国平<sup>a</sup>, 丁新波<sup>a</sup>

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院, b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘 要:** 研究酸和碱对聚苯硫醚纤维性能的影响。通过场发射扫描电镜(FESEM)、单纤强力仪和差示扫描量热仪(DSC)对酸、碱处理前后 PPS 纤维的表面形貌、力学性能和热学性能进行研究。结果表明:NaOH 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 对 PPS 纤维的性能影响较小;而 HCl、HNO<sub>3</sub> 对 PPS 纤维各种性能的影响较大。经 HCl、HNO<sub>3</sub> 处理后 PPS 纤维表面出现凹槽和裂痕,其断裂强力 and 断裂伸长率随 HCl、HNO<sub>3</sub> 浓度增大和处理时间的延长而降低;经酸碱处理后的 PPS 纤维的热焓值都有不同程度的下降,其中经 HNO<sub>3</sub> 处理后其热焓值降幅最大。

**关键词:** 聚苯硫醚纤维; 酸处理; 碱处理; 力学性能

**中图分类号:** TS102.5      **文献标识码:** A

## 0 引 言

聚苯硫醚(PPS)纤维是一种具有优异的耐高温及耐化学腐蚀性能的纤维,用其制成的针刺毡在高温过滤中得到了广泛应用。高温滤料使用的环境一般都呈酸性或碱性,烟气的温度范围为 140~240℃。在酸性环境中,所过滤的气体中主要含有烟尘、SO<sub>x</sub>(SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub>)、NO<sub>x</sub>(NO 和 NO<sub>2</sub>)、HCl、CO、O<sub>2</sub>、氟化物和水分等;在碱性环境中,所过滤的气体中主要含有粉尘、NH<sub>3</sub> 等碱性气体<sup>[1-4]</sup>。近几年来,国内外研究者对 PPS 纤维及滤料的性能进行了研究。王桦等<sup>[5]</sup>对 PPS 纤维的抗热老化性能进行了研究,发现 PPS 纤维在 175℃下处理 10<sup>4</sup> h 后强力保持率为 55%,而在 230℃下处理 10<sup>4</sup> h 后强力保持率仅为 47%。庄玉玲<sup>[6]</sup>研究 PPS 滤料在 SO<sub>2</sub> 气体作用下的耐腐蚀性,发现当烟气中 SO<sub>2</sub> 体积高于 700 mL/m<sup>3</sup> 时,处理烟气的温度要控制在 170℃以下。日本 Yoshio Otani 等<sup>[7]</sup>研究了 NO 在高温下对 PPS 滤料的力学性能的影响,发现 PPS 滤料使用温度应低于 200℃、NO 浓度小于 1 000×10<sup>-6</sup>。

然而,废气中的 SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、HCl、NH<sub>3</sub> 等在清灰时易凝聚成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、HCl、NH<sub>4</sub>OH 等溶液,从而会以液态的形式渗入滤料纤维间对 PPS 纤维进行腐蚀,所以,研究经酸碱溶液在不同时间和不同浓度处理后的 PPS 纤维性能变化很有意义。本研究主要测试 PPS 纤维 7 d 内不同时间的耐酸和耐碱性能,如 PPS 纤维经过处理后断裂强力和断裂伸长率、纤维表面形貌、热性能的变化,从而为 PPS 纤维的实际应用提供有价值的参考依据。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 试验材料

PPS 纤维的规格及基本性能如表 1 所示。

收稿日期: 2010-10-08

基金项目: 浙江省科技厅计划项目(2008C21001);长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654);浙江省纤维材料和加工技术重点实验室重点招标项目(S2010004)

作者简介: 贺湘兵(1985-),男,湖南株洲人,硕士研究生,主要从事产业用纺织品及应用研究。

通讯作者: 韩 建,电子邮箱: hanjian8@zstu.edu.cn

表 1 原料规格及基本性能

项目	线密度/dtex	长度/mm	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	断裂强力/cN	断裂伸长率/%
PPS 纤维	2.4	51	190	280.5	10.73	45.64

1.2 试样处理

将经过平衡后的等量 PPS 纤维放入 90℃ 酸或碱溶液中,处理相应时间后取出,用水清洗干净后在常温下风干。酸碱处理条件:

- 酸碱的种类:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ ;
- 温度/ $^\circ\text{C}$ : 90;
- 处理时间/h: 12、24、36、48、72、168;
- 浓度/(mol/L): 1、2.5、4。

1.3 性能测试和分析

表观形态观察(SEM):纤维的表面形貌在场发射扫描电镜(ULTRA55,德国卡尔蔡司集团)上进行观察,电压为 2 kV。

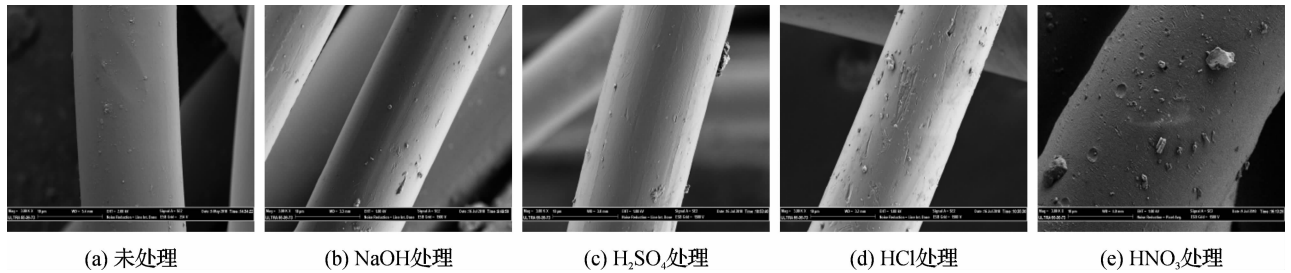
力学性能测试:实验仪器为 XQ-2 型纤维强力仪(上海新纤仪器有限公司),试样在温度  $(20\pm3)^\circ\text{C}$ 、相对湿度  $(65\pm5)\%$  的环境下放置 24 h,在经过调湿处理后进行拉伸实验。测试标准参照 GB9997—1988《化学纤维单纤维断裂强力和断裂伸长的测定》,测试条件:拉伸速度 20 mm/min,夹持距离 20 mm。断裂强力保持率=处理后断裂强力÷处理前断裂强力 $\times 100\%$ ,断裂伸长保持率=处理后断裂伸长÷处理前断裂伸长 $\times 100\%$ 。

差示扫描量热分析(DSC):采用 Perkin Elmer 公司的 Pyris Diamond 型 DSC,保护气体为高纯氮,流速 20 mL/min,以 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度从 50 $^\circ\text{C}$ 升温至 325 $^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 纤维的表观形态分析

图 1 为经 4 mol/L 的酸碱处理 168 h 后 PPS 纤维的表面形貌。从图 1(b)、(c)可以看到,经  $\text{NaOH}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理后,PPS 纤维表面仍较光洁,说明其对 PPS 纤维的腐蚀较小;从图 1(d)(e)可以看到,经  $\text{HCl}$  处理后,PPS 纤维表面出现部分微孔和条横;经  $\text{HNO}_3$  处理后的 PPS 纤维表面变得粗糙,出现较明显凹孔,且直径变大,说明  $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  对 PPS 纤维产生了较明显的腐蚀作用,而  $\text{HNO}_3$  溶液已经对 PPS 纤维内部产生作用并使其发生溶胀。



注:(a)~(e)放大倍数均为 3 000 倍

图 1 4 mol/L 酸碱处理 168 h 前后 PPS 纤维的电镜照片

2.2 纤维的力学性能分析

图 2 为 PPS 纤维经酸碱处理后的断裂强力保持率和断裂伸长保持率。从图 2(a)、(b)中可以看到 PPS 纤维的断裂强力保持率和断裂伸长保持率受  $\text{NaOH}$  溶液的影响较小,经 4 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液 90℃ 处理 168 h 后 PPS 纤维的断裂强力保持率仍大于 90%。从图 2(c)~(h)中可以看到,PPS 纤维的断裂强力保持率和断裂伸长保持率受  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的影响较小,而受  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$  溶液的影响较明显,并且随着溶液浓度的增加和处理时间的延长,PPS 纤维的断裂强力保持率和断裂伸长保持率逐渐减小;从图 2(e)、(f)中的测试结果可以预测经  $\text{HCl}$  溶液处理后 PPS 纤维的断裂强力保持率和断裂伸长保持率都与处理时间呈线性递减关系。经 1 mol/L 和 4 mol/L 的 90℃  $\text{HCl}$  溶液处理 168 h 后,PPS 纤维的断裂强力保持率和断裂伸长保持率

由 93.57%和 92.81%下降到 33.15%和 33.43%。同理,从图 2(g)、(h)中可以看到经  $\text{HNO}_3$  溶液处理后 PPS 纤维的断裂强力保持率和断裂伸长保持率都与处理时间呈指数递减关系。经 1 mol/L 的  $90^\circ\text{C}$   $\text{HNO}_3$  溶液处理 168 h 后,PPS 纤维的断裂强力保持率和断裂伸长保持率分别为 74.48%和 80.71%;而经 4 mol/L 的  $90^\circ\text{C}$   $\text{HNO}_3$  溶液处理 24 h 后,PPS 纤维的断裂强力和断裂伸长率下降明显,分别为 33.48%和 48.34%,处理 36 h 后其断裂强力基本为 0。图 1(e)中纤维表面出现的孔洞和裂痕使纤维的弱节增多,且可以看到经处理后纤维直径明显增加,纤维发生膨胀,说明  $\text{HNO}_3$  已经破坏到纤维的内部,从而使 PPS 纤维的平均断裂强力保持率和断裂伸长保持率都明显下降。

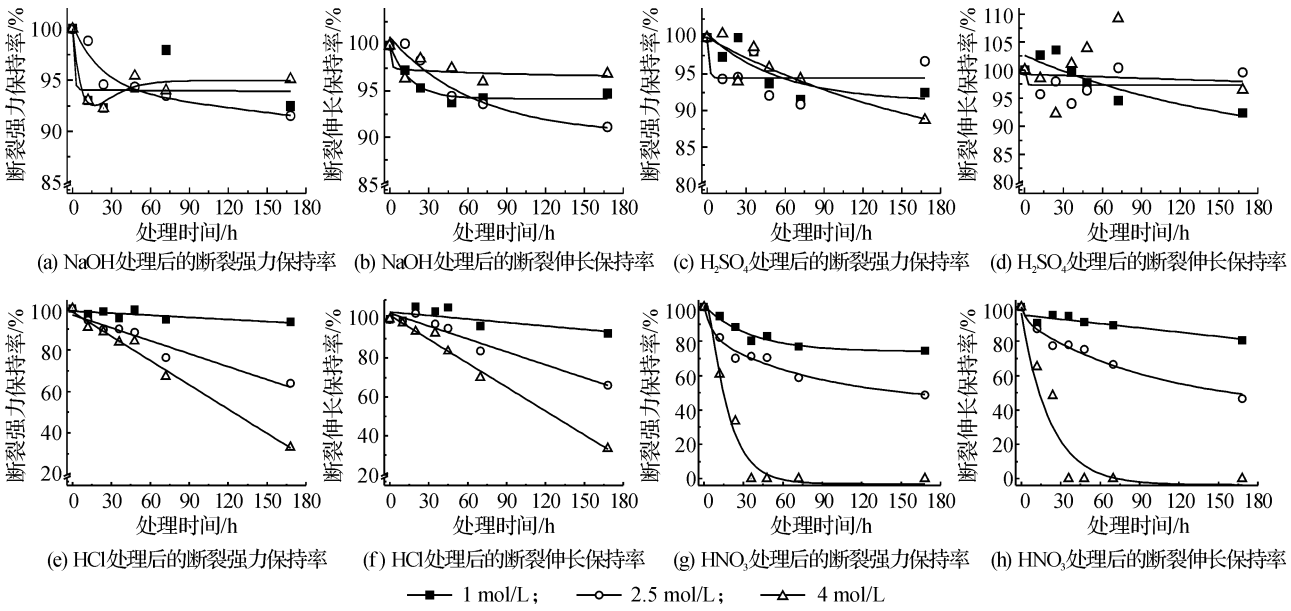
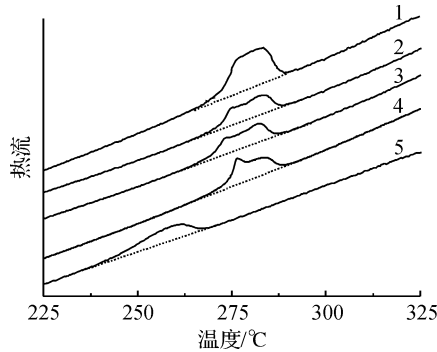


图 2 PPS 纤维的断裂强力保持率和断裂伸长保持率

2.3 纤维的 DSC 分析

经 2.5 mol/L 酸碱处理后的 PPS 纤维 DSC 曲线和测试结果分别如图 3 和表 2 所示。从中可以看出  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理对 PPS 纤维的熔点影响不大,在经  $\text{HCl}$  处理后 PPS 纤维熔点略有下降,而经  $\text{HNO}_3$  溶液处理后其熔点降幅较大,且其初融温度大幅提前。酸碱处理后纤维的热焓值都有了不同程度的下降,其中  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液处理后其热焓值下降为原样的 85%左右;而经  $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  溶液处理后其热焓值下降较明显,分别为原样的 78.5%和 65.9%,说明 PPS 纤维的结晶结构经酸碱处理后都有不同程度的破坏;而经  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$  处理后 PPS 纤维的结晶结构破坏最为严重。结晶度愈高,纤维中分子排列愈规整,纤维的断裂强力越高。因此,PPS 纤维结晶度的破坏会使其断裂强力下降,这与力学性能的测试结果是一致的。



1. 未处理, 2.  $\text{NaOH}$  处理, 3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理, 4.  $\text{HCl}$  处理, 5.  $\text{HNO}_3$  处理

图 3 2.5 mol/L 酸碱处理 168 h 前后 PPS 纤维 DSC 曲线

表 2 2.5 mol/L 酸碱处理 168 h 前后 PPS 纤维的熔点及熔融热

试样	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$	热焓值 $\Delta H/(\text{J/g})$
1	280.5	54.5
2	282.2	45.3
3	281.5	46.3
4	274.2	42.8
5	258.7	35.9

3 结 论

a)PPS 纤维的性能受  $\text{NaOH}$  影响较小,经 4 mol/L 的  $\text{NaOH}$  处理 168 h 后,其表面光洁,断裂强力保持

率大于 90%。

b)PPS 纤维的性能受 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 影响较小,而受 HCl 和 HNO<sub>3</sub> 的影响较大。经 4 mol/L 的 HCl 和 HNO<sub>3</sub> 处理后,纤维表面出现横条和凹孔。经 4 mol/L 的 HCl 溶液在 90℃下处理 168 h 后,PPS 纤维的断裂强力和断裂伸长分别下降为 66.8%和 66.6%;而经 4 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 溶液在 90℃下处理 36 h 后其断裂强力几乎为 0。

c)经酸碱处理后的 PPS 纤维的热焓值都有不同程度的下降,其中经 HNO<sub>3</sub> 处理后的 PPS 纤维的下降幅度最大。经 2.5 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 溶液处理 168 h 之后,其热焓值下降为原样的 65.9%,其结晶结构受到了较大程度的破坏。

参考文献:

[1] 蔡 杰. 空气过滤 ABC[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002: 8-17.

[2] 贺湘兵, 于 斌, 丁新波, 等. PTFE 材料在耐高温滤料中的应用[J]. 现代纺织技术, 2010(4): 60-64.

[3] 朱 冰. PPS 耐高温针刺过滤材料的工艺与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.

[4] Vives V C, Dix J S, Brady D G. Polyphenylene sulfide(PPS) in harsh environments[J]. ACS Symposium Series, 1983, 229(6): 65-85.

[5] 王 桦, 覃 俊, 许久峰, 等. 使用工况条件对聚苯硫醚纤维滤料的影响[J]. 合成纤维, 2009(9): 43-46.

[6] 庄玉玲. PPS 滤料在 SO<sub>2</sub> 气体作用下的耐腐蚀性研究[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(1): 51-55.

[7] Tanthapanichakoon W, Furuuchi M, Nitta K H. Degradation of bag-lter non-woven fabrics by nitric oxide at high temperatures[J]. Advanced Powder Technology, 2007, 18(3): 349-354.

The Effect of Acid and Alkali on Mechanical Properties of PPS Fibers

HE Xiang-bing<sup>a</sup>, YU Bin<sup>a</sup>, HAN Jian<sup>a,b\*</sup>, ZHANG Qi<sup>a</sup>, XU Guo-ping<sup>a</sup>, DING Xin-bo<sup>a</sup>

(Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Materials and Textiles, b. The Key Lab. of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** PPS fibers are treated with four kinds of acids and alkali at different concentrations and time durations. The surface morphology of PPS fibers is studied by FESEM. Their tensile and thermal properties are measured by tensile tester and DSC, respectively. The results show that HCl and HNO<sub>3</sub> have obviously detrimental effect on the properties of PPS fibers relative to NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Many cracks and holes appeared on the surface of PPS fibers after HCl or HNO<sub>3</sub> exposure. The breaking strength and breaking elongation of PPS fibers decrease as the increasing of concentrations and extension of time. Their melting heat is mostly affected by HNO<sub>3</sub> among those acids and alkali.

**Key words:** PPS fiber; acid treatment; alkali treatment; performance

(责任编辑: 张祖尧)